

05. 7. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D: 26 AUG 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 9 7 2 4 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 2 9 7 2 4 7]

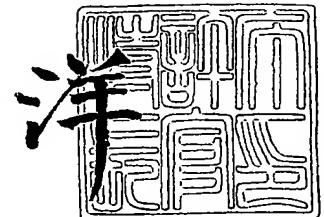
出 願 人 株式会社ブリヂストン
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 8 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P244038
【提出日】 平成15年 8月21日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 B60C 9/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社 プリヂェストン 技
 術センター内
 エミル ギザ
 【氏名】
【特許出願人】
 【識別番号】 000005278
 【氏名又は名称】 株式会社 プリヂェストン
【代理人】
 【識別番号】 100072051
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 杉村 興作
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 074997
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9712186

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

撚りコードと前記撚りコードの表面のゴム用接着剤層とを備えるタイヤコードを製造するにあたり、

撚りコードを接着材料の噴霧によって被覆する工程を含むことを特徴とするタイヤコードの製造方法。

【請求項 2】

前記噴霧後、インターレーサー又はブローノズルによって前記撚りコードへの前記接着材料の被覆を均一化させる工程を含むことを特徴とする請求項 1 記載のタイヤコードの製造方法。

【請求項 3】

前記噴霧に際し、前記接着材料の所要量をポンプによって供給することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のタイヤコードの製造方法。

【請求項 4】

前記接着材料が $50 \sim 3000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の粘度を有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか一項記載のタイヤコードの製造方法。

【請求項 5】

前記接着材料が、(A) 重量平均分子量 $500 \sim 100,000$ の共役ジエン系重合体及び (B) 電子対供与性の塩基性化合物を含有する接着剤組成物であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか一項記載のタイヤコードの製造方法。

【請求項 6】

前記接着剤組成物が、前記電子対供与性の塩基性化合物 (B) を、前記共役ジエン系重合体 (A) 100 質量部あたり、 $0.2 \sim 50$ 質量部含有することを特徴とする請求項 5 記載のタイヤコードの製造方法。

【請求項 7】

前記接着剤組成物 100 質量部と硫黄 3 質量部とからなる混合物の反応熱曲線（昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ での示差走査熱量計により測定。）が、前記共役ジエン系重合体 (A) 100 質量部と硫黄 3 質量部とからなる混合物の反応熱曲線には見られない、加硫反応に伴う反応熱ピークを温度 190°C 以下の領域に示すことを特徴とする請求項 5 又は 6 記載のタイヤコードの製造方法。

【請求項 8】

前記ゴム用接着剤層と硫黄を含有する被着ゴム混合物とを接着させた複合体において、接着面に垂直な断面の硫黄原子による蛍光 X 線カウント量を電子顕微鏡-X 線物質分析により測定した場合に、前記ゴム用接着剤層の硫黄カウント量が、被着ゴム内での硫黄カウント量の平均分布量より多くなることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか一項記載のタイヤコードの製造方法。

【請求項 9】

前記接着剤組成物が、(C) 紫外線又は放射線照射により架橋可能な官能基を 1 分子中に 3 個以上有する化合物及び／又は (D) 紫外線又は放射線照射によりラジカル重合が可能な官能基を 1 又は 2 個有する化合物を更に含有していることを特徴とする請求項 5 ～ 8 のいずれか一項記載のタイヤコードの製造方法。

【請求項 10】

前記共役ジエン系重合体 (A) の末端基が、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基又はアリル基であることを特徴とする請求項 5 ～ 9 のいずれか一項記載のタイヤコードの製造方法。

【請求項 11】

前記共役ジエン系重合体 (A) の末端基が、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基であることを特徴とする請求項 5 ～ 10 のいずれか一項記載のタイヤコードの製造方法。

【請求項 12】

前記電子対供与性の塩基性化合物 (B) が、不対電子を有する窒素原子を含む化合物、又は不対電子を有する構造を含む化合物を熱分解により生成する化合物であることを特徴とする請求項 5～11 のいずれか一項記載のタイヤコードの製造方法。

【請求項 13】

前記不対電子を有する窒素原子を含む化合物が、アミン化合物であるか、又は脂肪族アミン残基又は複素環系アミン残基を含みかつ炭素-炭素二重結合を有する重合性モノマーであることを特徴とする請求項 12 記載のタイヤコードの製造方法。

【請求項 14】

前記アミン化合物が、脂肪族アミン、芳香族アミン、アルデヒドアミン、グアニジン類、チオ尿酸類又は複素環系アミンであることを特徴とする請求項 13 記載のタイヤコードの製造方法。

【請求項 15】

前記脂肪族アミンが、ジブチルアミン、エチレンジアミン又はポリエチレンポリアミンであり、前記芳香族アミンが、アニリン、*m*-フェニレンジアミン又は 2, 4-トルイレンジアミンであり、前記アルデヒドアミンが *n*-ブチルアルデヒドアニリンであり、前記グアニジン類がジフェニルグアニジン又はジオルトトリルグアニジンであり、前記チオ尿酸類が、チオカルバニリド、ジエチルチオ尿素又はテトラメチルチオ尿素であり、前記複素環系アミンがピリジン又は 2-メチルイミダゾールであることを特徴とする請求項 14 記載のタイヤコードの製造方法。

【請求項 16】

前記重合性モノマーが、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、*m*-(N, N-ジメチルアミノ) スチレン、*p*-(N, N-ジメチルアミノ) スチレン、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-*n*-ブチルアクリルアミド、N-*n*-オクチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、1-ビニルイミダゾール、アリルアミン、2, 5-ジスチリルピリジン、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、2-ビニル-2H-インダゾール、4-ジイソプロピルアミノ-1-ブテン、トランス-2-ブテン-1, 4-ジアミン、2-ビニル-4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン、4-メチル-5-ビニルチアゾール、N-ビニルホルムアミド、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン及び N, N-ジエチルアクリルアミドからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする請求項 13 記載のタイヤコードの製造方法。

【請求項 17】

前記不対電子を有する構造を含む化合物を熱分解により生成する化合物が、加硫促進剤であることを特徴とする請求項 12～16 のいずれか一項記載のタイヤコードの製造方法。

【請求項 18】

前記不対電子を有する構造を含む化合物を熱分解により生成する化合物が、テトラメチルチウラムジスルフィドであることを特徴とする請求項 12～16 のいずれか一項記載のタイヤコードの製造方法。

【請求項 19】

前記化合物 (C) が、前記共役ジエン系重合体 (A) 100 質量部あたり 30～80 質量部含有されていることを特徴とする請求項 9～18 のいずれか一項記載のタイヤコードの製造方法。

【請求項 20】

前記化合物 (C) が、アクリロイル基及び/又はメタアクリロイル基で変性されたノボラック型フェノール樹脂であることを特徴とする請求項 9～19 のいずれか一項記載のタイヤコードの製造方法。

【請求項 21】

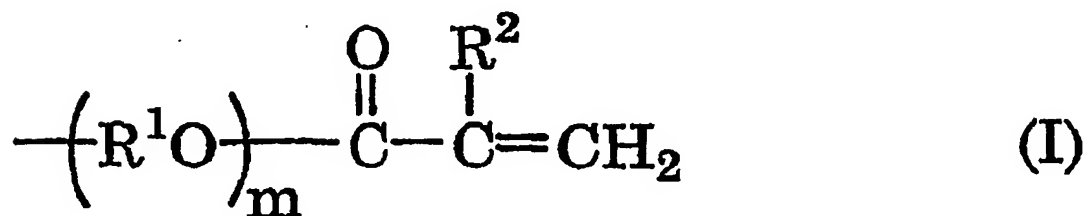
前記接着剤組成物が、エポキシ化合物、無機フィラー及び高分子フィラーからなる群よ

り選ばれる少なくとも1種の添加剤を更に含有していることを特徴とする請求項5～20のいずれか一項記載のタイヤコードの製造方法。

【請求項22】

前記接着材料が、(A)重量平均分子量500～100,000の共役ジエン系重合体、(E)分子中に3個以上のアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、又は下記一般式(I)：

【化1】



(式中、 R^1 は炭素数2～5のアルキレン基を示し、 R^2 は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示す。 m は0～5の整数である。)で表される官能基を有する化合物、及び(F)分子内に1個又は2個のアクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を有する化合物を含有する紫外線又は放射線硬化性接着剤組成物であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項記載のタイヤコードの製造方法。

【請求項23】

前記共役ジエン系重合体(A)の末端基が、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基又はアリル基であることを特徴とする請求項22記載のタイヤコードの製造方法。

【請求項24】

前記共役ジエン系重合体(A)の末端基が、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基であることを特徴とする請求項22又は23記載のタイヤコードの製造方法。

【請求項25】

前記共役ジエン系重合体(A)成分100質量部に対して、前記化合物(E)成分30～80質量部及び前記化合物(F)3～60質量部が含有されていることを特徴とする請求項22～24のいずれか一項記載のタイヤコードの製造方法。

【請求項26】

前記紫外線又は放射線硬化性接着剤組成物が、エポキシ化合物、無機フィラー、高分子フィラー及び塩基性化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の添加剤を更に含有することを特徴とする請求項22～25のいずれか一項記載のタイヤコードの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】タイヤコードの製造方法及びタイヤコード用接着材料

【技術分野】

【0001】

本発明は、撚りコードと前記撚りコードの表面のゴム用接着剤層とを備えるタイヤコードの製造方法及びこれに用いるタイヤコード用接着材料に関する。

【背景技術】

【0002】

タイヤを始めとする各種ゴム製品の補強材として、有機繊維が多用されている。特にタイヤでは、その補強材の姿は主に有機繊維からなる撚りコードである。ゴム補強性が十分に発揮されるには、撚りコードとゴムとの接着性が重要である。このため、撚りコードの表面には、ゴム用接着剤が塗布されている。

【0003】

撚りコードには、複雑な表面、例えば、コードフィラメントの撚りによる凹凸等が存在する。このため、従来の接着剤塗布技術には、低粘度の接着剤が使用されている。接着剤の粘度を調整するためには、水や有機溶媒等の希釈剤の使用が必要である。このように希釈された接着剤〔例えば、レゾルシンホルマリソラテックス（RFL）処理液、以下、単に「RFL」と称する。〕は、ディップ手法でコードに塗布される。余分な量のRFLは、絞りロールやバキュームで付着量を調整し、除去される。その後、希釈剤を蒸発させ、接着剤は熱又は光架橋される（例えば、特許文献1及び2参照）。

【特許文献1】特開2001-164468号公報

【特許文献2】国際公開第WO02/094962号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

低粘度の接着剤の場合、撚りコードのディップ（以下、単に「DIP」と称する。）塗布やコード内部の含浸は問題にならないが、溶媒等の希釈剤の蒸発に伴い接着剤に含まれる有害物質が発煙するという問題がある。また、接着剤中の希釈剤を除くために、乾燥等の時間やエネルギーが必要である。かかる観点からは、希釈剤を除くのが好ましい。

【0005】

しかし、本発明者は、高粘度の塗布材を用いる場合、従来のDIP法やブラシ法による塗布方法では、撚りコードの表面に、薄く、均一な接着層を形成させることができず、コード内部への浸透性がよくないという問題点があることを知見した。

【0006】

本発明の課題は、有害物質の発煙やエネルギー消費を伴う希釈剤の使用を抑制することができるタイヤコードの新規な製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、撚りコードと前記撚りコードの表面のゴム用接着剤層とを備えるタイヤコードを製造するにあたり、撚りコードを接着材料の噴霧によって被覆する工程を含むことを特徴とするタイヤコードの製造方法に係るものである。

【0008】

本発明は、高粘度の接着剤、コーティング剤等の接着材料であっても、噴霧によってタイヤ用の撚りコード表面に効率よく均一に塗布することができるという知見に基づくものである。

【発明の効果】

【0009】

本発明のタイヤコードの製造方法によれば、接着材料の粘度に左右されないで接着材料を均一に撚りコードに被覆できるので、有害物質の発煙やエネルギー消費を伴う希釈剤の使用を抑制することができる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0010】****(1) タイヤコード**

撚りコードとこの撚りコードの表面のゴム用接着剤層とを備える。タイヤコードは、被着ゴム混合物と接着され、カーカスプライ等のプライ材、ベルト材等として用いることができる。

【0011】

被着ゴム混合物は、特に制限されず、種々のゴム配合物を用いることができる。例えば、ゴム成分としては、天然ゴム；ポリイソプレン合成ゴム（IR）、ポリブタジエンゴム（BR）、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、クロロプレンゴム（CR）、ブチルゴム（IIR）等の共役ジエン系合成ゴム；エチレン-プロピレン共重合体ゴム（EPM）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム（EPDM）、ポリシロキサンゴム等が挙げられる。これらの中では、天然ゴム及び共役ジエン系合成ゴムが好ましい。また、ゴムは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0012】

これらのゴムの加硫は、例えば、イオウ、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラサルファイド等のチウラムポリサルファイド化合物；4, 4'-ジチオモルフォリン；p-キノンジオキシム；p, p'-ジベンゾキノンジオキシム；環式硫黄イミド；過酸化物を加硫剤として行なうことができるが、好ましくは硫黄である。

【0013】

また、ゴムには、前記の配合成分以外に、通常のゴム業界で用いられるカーボンブラック、シリカ、水酸化アルミニウム等の充填剤、加硫促進剤、老化防止剤、軟化剤等の各種配合剤を、適宜配合することができる。さらに、各種材質の粒子、繊維、布等との複合体としてもよい。

【0014】**(2) 撚りコード**

撚りコードは種々の有機繊維からなる。好ましくは、タイヤに用いる撚りコードは、特に制限されないが、ポリエチレンテレフタレート（以下、単に「PET」と称する。）等のポリエステル、ナイロン等の有機繊維から形成する。

【0015】**(3) ゴム用接着剤層**

種々の接着材料からなることができる。特に、高粘度、例えば、50~3000 mPa・sの粘度の接着材料を撚りコードの表面に直接噴霧することによって形成することができる。従来は低粘度のDIP液を使用しており、高粘度の接着材料がそのまま用いられることはなかった。

【0016】

撚りコード側の少なくとも一部に、アンダーコート層（プライマー層）を有することができる。好ましくは、アンダーコート層は1~10 μ mの厚さを有する。アンダーコート層も、高粘度、例えば、50~3000 mPa・sの粘度の接着材料を撚りコードの表面に直接噴霧することによって形成することができる。好ましくは、撚りコードの少なくとも一部のアンダーコート層上に、ゴム用接着剤層が被覆される。

【0017】**(4) 噴霧**

撚りコードを接着材料によって被覆する工程に用いる手段である。高粘度の接着材料であっても、噴霧によって、撚りコードの表面を効率よく被覆することができる。通常のDIP液は、1~10 mPa・sの粘度を有する。代表的なものは2 mPa・s程度である。このような低粘度の接着材料では、DIP処理でも十分に薄く均一な接着層が形成できたが、高粘度の接着材料では、特別の塗布装置等の手段が必要である。好ましくは、噴霧は、それ自体で接着材料が撚りコードに均一な厚さで塗布される。

【0018】

噴霧には、コーティングノズルやコーティングガイドのような繊維用塗布器具を用いることができる。特に、繊維製造工場において、繊維の潤滑油塗布に使用されている装置を応用することができる。

【0019】

好ましくは、噴霧後、インターレーサー又はブローノズル等のエアブロー器具を用いることによって、撚りコードへの接着材料の被覆を均一化させる工程を含ませる。インターレーサーは、その中に吹き込まれるエアブローによって乱流を発生させ、その中を通る撚りコード上の接着材料の被覆を均一化させることができる。ブローノズルはエアブローを発生させ、エアブローに曝された撚りコード上の接着材料の被覆を均一化させることができる。

【0020】

また、エアブローや乱流等によって、塗布した高粘度の接着材料を、撚りコード上に薄く均一に分散させるか、又は撚りコード内部に含浸させることができる。エアブローや乱流では、空気に限られず、窒素等の不活性な気体を用いることができる。

【0021】

好ましくは、噴霧に際し、接着材料の所要量をポンプによって供給する。高粘度の接着材料を撚りコードに使用する場合は、始めから必要量のみを塗布することが重要である。好ましくは、必要量のみ塗布のために、低速ポンプを用いる。なお、繊維製造工場で使用される方法や装置では、潤滑油が低粘度 ($1 \sim 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) であるために、流量調速のためのポンプは使用されず、常に潤滑油をオーバーフローさせている。

【0022】

(5) 接着材料

種々の接着剤組成物からなる。特に、 $50 \sim 3000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の粘度を有する接着剤組成物を用いることができる。ゴム接着剤層及びアンダーコート層のためには、種々の公知の接着剤組成物を用いることができる。例えば、特許文献2 (国際公開第W002/094962号パンフレット) 記載の接着剤組成物及び紫外線又は放射線硬化性接着剤組成物を用いることができる。

【0023】

(6) 接着剤組成物

第1の接着剤組成物として、(A) 重量平均分子量 $500 \sim 100,000$ の共役ジエン系重合体及び(B) 電子対供与性の塩基性化合物を含有する接着剤組成物を用いることができる。

【0024】

(A) 成分としての共役ジエン系重合体は、共役ジエン単独重合体、共役ジエン共重合体、及びこれらの変性重合体を含むことができる。共役ジエン単量体としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられ、中でも1,3-ブタジエンが好ましい。共役ジエン共重合体としては、共役ジエン-芳香族ビニル共重合体が好ましい。芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン等が挙げられ、中でもスチレンが好ましい。また、これら共役ジエン系重合体の主鎖は、イオウと架橋反応の架橋部位となり易い、アリル位に水素原子を有する炭素-炭素二重結合を、分子鎖内の単位として含むことが好ましい。上記共役ジエン系重合体としては、ポリイソプレン、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、イソプレン-ブタジエン共重合体等が挙げられる。また、上記共役ジエン系重合体は、接着剤組成物を配合する温度において液状、特に 0°C 以下でも液状であると作業性及び接着剤組成物の混合工程が容易で好ましく、また、 50°C 以上の温度でも液状でかつ蒸気圧が小さいのが好ましい。接着剤組成物を配合する温度において液状でなくても、接着剤組成物において上記共役ジエン系重合体が液状になれば特に制限されない。

【0025】

さらに、共役ジエン系重合体の末端にラジカル重合性の不飽和二重結合を有する官能基

を導入した変性重合体も用いることができる。このような官能基としては、例えば、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基又はアリル基等が挙げられる。変性重合体としては、ブタジエン重合体の末端に、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を導入したものが特に好ましい。このような変性重合体は、アクリル化ポリブタジエン、メタクリル化ポリブタジエン等がある。

【0026】

(B) 成分の、電子対供与性の塩基性化合物は、不対電子を有する窒素原子を含む化合物、又は不対電子を有する構造を含む化合物を熱分解により生成する化合物でよい。

【0027】

不対電子を有する窒素原子を含む化合物の例としては、(a) 芳香族アミン、(b) アルデヒドアミン、(c) グアニジン類、(d) チオ尿素酸類、(e) 複素環系アミン、(f) 脂肪族アミン残基又は複素環系アミン残基を含みかつ炭素-炭素二重結合を有する重合性モノマー等のアミン化合物を挙げることができる。

【0028】

芳香族アミン(a)としては、アニリン、m-フェニレンジアミン又は2,4-トルイレンジアミン等のアミノ基含有芳香族化合物が挙げられる。アルデヒドアミン(b)としては、n-ブチルアルデヒドアニリン等が挙げられる。グアニジン類(c)としては、ジフェニルグアニジン又はジオルトトリルグアニジン等が挙げられる。チオ尿素酸類(d)としては、チオカルバニリド、ジエチルチオ尿素又はテトラメチルチオ尿素等が挙げられる。複素環系アミン(e)としては、ピリジン又は2-メチルイミダゾール等の窒素含有複素環を有する化合物が挙げられる。

【0029】

重合性モノマー(f)としては、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、m-(N, N-ジメチルアミノ)スチレン、p-(N, N-ジメチルアミノ)スチレン、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-n-ブチルアクリルアミド、N-n-オクチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、1-ビニルイミダゾール、アリルアミン、2,5-ジスチリルピリジン、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、2-ビニル-2H-インダゾール、4-ジイソプロピルアミノ-1-ブテン、トランス-2-ブテン-1,4-ジアミン、2-ビニル-4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン、4-メチル-5-ビニルチアゾール、N-ビニルホルムアミド、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン及びN, N-ジエチルアクリルアミド等からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。

【0030】

上記の化合物に加えて、(g) 脂肪族アミン、及び(h) 上記(a)~(g)以外のアミン化合物も不対電子を有する窒素原子を含む化合物として用いることができる。脂肪族アミン(g)としては、ジブチルアミン等の脂肪族モノアミン；エチレンジアミン等のジアミン類；又はポリエチレンポリアミン等の高分子アミン等が挙げられる。上記アミン化合物(h)としては、一級又は二級アミノ基をアクリル化、メタクリル化等により置換した置換アミン化合物が挙げられる。

【0031】

不対電子を有する構造を含む化合物を熱分解により生成する化合物としては、公知の加硫促進剤が好ましい。例えば、テトラメチルチウラムジスルフィド等のジスルフィド化合物が挙げられる。なお、不対電子を有する構造を含む化合物を熱分解により生成する化合物は、接着のための加硫処理時に、加硫温度である130~180℃で分解するのが好ましい。

【0032】

好ましくは、接着剤組成物100質量部と環状硫黄(S₈)等の硫黄3質量部とからな

る混合物の反応熱曲線（昇温速度 5℃/分での示差走査熱量計により測定。）は、前記共役ジエン系重合体（A）100質量部と硫黄 3 質量部とからなる混合物の反応熱曲線には見られない、加硫反応に伴う反応熱ピークを温度 190℃以下の領域に示す。

【0033】

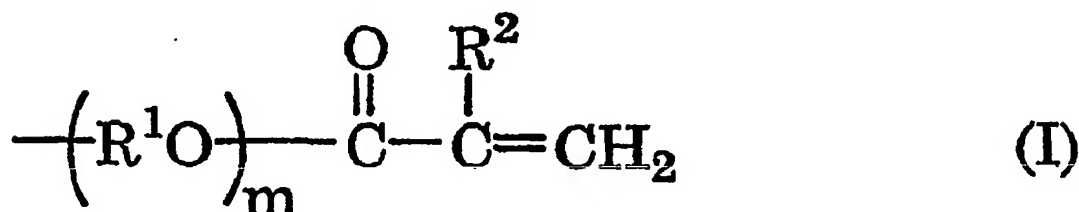
（B）成分の添加量は、塩基の電子対供与性により異なるが、（A）成分 100 質量部あたり、0.2～50 質量部が好ましい。接着剤組成物は、必要に応じて、下記の（C）成分〔（A）成分 100 質量部に対して 30～80 質量部〕及び／又は（D）成分〔（a）成分 100 質量部に対して 3～60 質量部〕を含むことができる。

【0034】

また、接着剤組成物は、第 1 の接着剤組成物の（B）成分の代わりに、下記の（E）成分〔好ましくは（A）成分 100 質量部に対して 30～80 質量部〕及び（F）成分〔好ましくは（a）成分 100 質量部に対して 3～60 質量部〕を含む第 2 の接着剤組成物とすることができる。

【0035】

（C）成分は、紫外線又は放射線照射により架橋可能な官能基を 1 分子中に 3 個以上、通常 3～8 個有する化合物である。かかる化合物としては、（E）分子中に 3 個以上のアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、又は下記一般式（I）：



（式中、 R^1 は炭素数 2～5 のアルキレン基、好ましくはエチレン基又はプロピレン基を示し、 R^2 は水素原子又は炭素数 1～3 のアルキル基、好ましくは水素原子又はメチル基を示す。 m は 0～5 の整数、好ましくは 1～3 の整数である。）で表される官能基を有する化合物が好ましく、式（I）で表される官能基を有する化合物が特に好ましい。アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を分子中に 3 個以上有する化合物としては、例えば、3 価以上の多価アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのエステルが挙げられる。多価アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等が好ましく用いられる。式（I）で表される官能基を 3 個以上有する化合物としては、ペンタエリスリトールポリエトキシアクリレート、ペンタエリスリトールポリプロポキシアクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレート等が挙げられる。

【0036】

また、化合物（C）として、アクリロイル基及び／又はメタアクリロイル基で変性されたノボラック型フェノール樹脂を用いることができる。

【0037】

（D）成分は、粘度調整剤であり、紫外線又は放射線照射によりラジカル重合が可能な官能基を 1 又は 2 個有する化合物であり、単官能又は 2 官能性の液状化合物が好ましい。このような化合物としては、（F）分子内に 1 個又は 2 個のアクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を有する化合物、特に、ポリオキシアルキレン誘導体が好ましい。

例えば、単官能の化合物としては、フェノキシポリエチレングリコールモノアクリレート、テトラヒドロフルフリルモノアクリレート、イソオクチルモノアクリレート等が挙げられる。また、2官能の化合物としては、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。

【0038】

接着剤組成物は、更に加工の必要に応じて、ラジカル反応性を有する低粘度液体を適宜混合することができる。

【0039】

前記接着剤組成物は、エポキシ化合物、無機フィラー及び高分子フィラーからなる群より選ばれる少なくとも1種の添加剤を、(A)成分100質量部に対して、合計で10～40質量部含有することができる。

【0040】

エポキシ化合物としては、フェノール類とホルムアルデヒドとの縮合物をエポキシ化したノボラック型エポキシ樹脂、フェノール類とホルムアルデヒドとの縮合物にエポキシ基又は(メタ)アクリル基を導入したノボラック型フェノール樹脂等が挙げられる。市販品としては、エポキシノボラックアクリレート、ノボラックアクリレート等がある。

【0041】

無機フィラーとしては、クレー、シリカ、タルク、カーボンブラック等が挙げられる。クレーとしては、モンモリナイトクレーが市販されている。また、高分子フィラーとしては、例えば、イソブチレンと無水マレイン酸との共重合体、変性ポリブタジエン、変性アクリロニトリルブタジエンコポリマー等が挙げられる。市販品としては、アミノ基変性アクリロニトリルブタジエンコポリマー、カルボキシ基変性アクリロニトリルブタジエンコポリマー等がある。

【0042】

第2の接着剤組成物には、例えば、2,4-ジエチルチオキサントンや、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等の光開始剤を、(A)成分100質量部に対して、0.1～10質量部配合するのが好ましい。さらに、硫黄(例えば、硫黄粉末)、加硫促進剤(例えば、メルカプトベンゾチアゾール;ジサルファイド、又はパーオキシド等を、(A)成分100質量部に対して、それぞれ0.1～3質量部配合してもよい。

【0043】

(7) タイヤコードと被着ゴム混合物との複合体

タイヤコードは、被着ゴム混合物と接着され、カーカスプライ等のプライ材、ベルト材等の複合体として用いることができる。

【0044】

好ましくは、ゴム用接着層は前述の電子対供与性塩基〔(B)成分〕を含有する第1の接着剤組成物からなる。かかるゴム用接着剤層と硫黄を含有する被着ゴム混合物とを接着させた複合体においては、接着面に垂直な断面の硫黄原子による蛍光X線カウント量を電子顕微鏡-X線物質分析により測定した場合に、前記ゴム用接着剤層の硫黄カウント量は、被着ゴム内での硫黄カウント量の平均分布量より多くなる。

【0045】

図面を参照して、本発明をより一層詳細に説明する。

図1は本発明にかかる1例の塗布装置を示す斜視図である。図2は本発明にかかる1例のタイヤコード製造装置を示す斜視図である。図3は本発明の方法で得られた1例のタイヤコードを他の方法で得られたものと比較した図面代用写真である。図4は本発明にかかる他の例のタイヤコード製造装置を示す斜視図である。図5は図4のタイヤコード製造装置で用いる3方向UV照射機の平面図である。図6は本発明にかかる更に他の例のタイヤコード製造装置を示す図である。

【0046】

(8) 塗布装置

図1に示すように、1例の塗布装置1を用いることができる。塗布装置1は接着剤を撚

りコード表面に噴霧し塗布するための塗布器 2 からなる。塗布器 2 は複数から構成することができる。塗布器 2 はコーティングノズル及びコーティングガイドを備えることができる。塗布装置 1 は、更にインターレーサー 3 と、低速ポンプ 4 と、接着剤 5 が充填された接着剤槽とを備えることができる。

【0047】

接着剤塗布前の撚りコード 6 が塗布器 2 内を通る際に、低速ポンプ 4 によって搬送された接着剤 5 が噴霧され、撚りコード 6 の表面が接着剤 5 によって被覆される。塗布器 2 を通って接着剤 5 が被覆された撚りコード 6 は、インターレーサー 3 を通ることができる。インターレーサー 3 では、その中に送り込まれるエア 8 によって乱流が発生し、撚りコード 6 上の接着剤 5 を均一に分散させることができる。インターレーサー 3 を通った撚りコード 6 は、接着剤 5 の被覆が均一になった接着剤塗布後撚りコード 7 となる。

【0048】

(9) タイヤコードの製造装置

図 2 に示すように、塗布装置 1 はタイヤコード製造装置 9 に組み込むことができる。タイヤコード製造装置 9 は UV 照射機 10 を備えることができる。塗布前撚りコード 6 は巻出機 11 から巻き出され、塗布後撚りコード 7 は巻取機 12 によって巻き取られる。

【0049】

前述のような接着剤組成物から形成される接着剤層は、紫外線又は放射線照射することができる。放射線には、電子線やガンマ線等が含まれ、公知の方法で照射される。第 1 の接着剤組成物を使用した場合には、紫外線又は放射線照射を省略することができる。

【0050】

図 3 は、本発明の方法で得られた 1 例のタイヤコード（左側）、DIP 法で得られたタイヤコード（中央）及びブラシ法で得られたタイヤコード（右側）の顕微鏡写真である。本発明の方法で得られたタイヤコードは、DIP 法及びブラシ法で得られる物と比べ、接着剤層が均一な厚さに形成されていることがわかる。

【0051】

図 4 に示すように、タイヤコード製造装置 29 を用いることができる。この製造装置 29 は、単線用 UV 連続処理装置であり、1 層目の塗布装置 21A 及び 2 層目の塗布装置 21B を備える。1 層目及び 2 層目の塗布装置 21A、21B には、それぞれ、2 つの 1 層目塗布器 22A 及び 2 層目塗布器 22B と、インターレーサー 23A、23B が設けられており、1 層目接着材料 25A 及び 2 層目接着材料 25B が、塗布前撚りコード 26 に連続して塗布され、エアブローされ、塗布後撚りコード 27 が形成される。

【0052】

1 層目接着材料 25A 及び 2 層目接着材料 25B は、それぞれの塗布後に UV 照射機 30 によって処理することができる。UV 照射機 30 では、図 5 に示すような 3 方向 UV ランプ 35 を用いることができる。

【0053】

製造装置 29 では、インターレーサー 23A、23B にエアを送り込むためのポンプ 33 及びバルブ 34A、34B を示している。特に図示していないが、塗布器は、コーティングノズル及びコーティングガイドを備え、1 層目及び 2 層目のいずれの接着材料も、低速ポンプによって塗布器に供給することができる。巻出機 31 及び巻取機 32 は図 3 のものと同様のものを用いることができる。

【0054】

図 6 に示すように、タイヤコード製造装置 49 を用いることができる。この装置 49 では、1 層目塗布装置 41A 及び 2 層目塗布装置 41B と、UV 照射機 51A、51B を用いる。巻出機 51 からの塗布前撚りコード 46 を、1 層目塗布した後に UV 照射機 51A に通し、更に 2 層目塗布した後に別の UV 照射機 51B に通し、2 層の接着剤層を施した塗布後撚りコード 47 を巻取機 52 で巻き取る。塗布装置は、いずれも、図 2 及び 4 に示すものと同様に、コーティングノズル及びコーティングガイドを備える塗布器及びインターレーサーを有することができる。

【実施例 1】**【0055】**

以下、図面を参照し、実施例及び比較例に基づいて本発明をより一層詳細に説明する。

図 1 に示すような塗布装置及び図 2 に示すような製造装置を用いてタイヤコードを製造する。高粘度の UV 硬化型接着剤をタイヤコードに適用する。UV 接着剤技術は、上述の説明及び特許文献 2（国際公開第 WO 02/094962 号パンフレット）の記載を参考にする。

【0056】

高粘度（50～3000 mPa・s）の塗布剤液を低速ポンプで供給し、コーティング器具（コーティングノズル、コーティングガイド）を用いる。撚りコード表面に塗布剤液を塗ってからエアブローで均一化させる。エアブロー器具としてはインターレーサーを用いる。

【0057】

低速ポンプ：マルチチュービングポンプ〔MULTI TUBING PUMP（PH U-1/COU-3）、アズワン株式会社製〕、塗布ガイド：ヤーンオイリングガイド〔YARN OILING GUIDE（B307013）、湯浅糸道工業株式会社製〕及びエアブロー器具：インターレーサー〔INTERLACER（Y-698）、湯浅糸道工業株式会社製〕を用いる。

【0058】

処理糸：PET，1870 dtex/2、処理速度：4 m/分、接着剤塗布量：5 質量 %/PET 100 質量%に対して、低速ポンプ速度：20 回転/分を用いる。

【0059】

得られたタイヤコードの接着剤塗布状況を図 3 に示す。この例で得られたタイヤコードは、高粘度の接着剤を用いる DIP 法及びブラシ法で得られる物と比べ、接着剤層が均一な厚さに形成される。この例のタイヤコードの接着層は、低粘度の接着剤を塗布するのと同等の均質な被覆層である。

【0060】

高粘度接着剤液の付着量をコントロールし、エアブローで分散させたことにより、撚りコード表面に均一な塗布膜と撚りコード内部の適切な含浸ができる。繊維製造工場での潤滑油塗布に使用している装置を本接着剤塗布に応用するが、本例のように、塗布量のコントロールは、低速ポンプを用いること等により、始めから必要量のみを塗布することが重要である。

【実施例 2】**【0061】**

図 4 及び 5 に示すような製造装置を用いてタイヤコードを製造する。1 層目の接着材料と 2 層目の接着材料とを連続して塗布する。UV 照射部において、3 方向 UV 照射を用いる。撚りコードは往復運転である。ワインダー速度は 0～50 m/分であり、インターレーサー及び低速ポンプを用いる。実施例 1 と同様に、ゴム用接着剤層の均一な被覆が行なえる。

【実施例 3】**【0062】**

図 6 に示すような製造装置を用いてタイヤコードを製造する。1 層目塗布後と 2 層目塗布後とで別個の単独運転の UV 装置を用いる。処理速度を 40 m/分とする。インターレーサー及び低速ポンプを用いる。従来の DIP 工程との代替性を評価するため、巻取機等共通のものを用いる。

【0063】

実施例 1 と同様に、ゴム用接着剤層の均一な被覆が行なえる。この例で得られるタイヤコードは、プライ材及びベルト材等として適用可能である。従来の DIP 工程との代替性評価においては、低粘度化用の希釈剤を必要としないため、環境に及ぼす影響が少なく、乾燥等の時間及びエネルギーロスのないことがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0064】

本発明のタイヤコードの製造方法は、撚りコードを接着材料で効率的に被覆するのに有用である。特に、本発明タイヤコードの製造方法によれば、撚りコードを高粘度の状態のままの接着材料で被覆できるので、有害物質の発煙やエネルギー消費を伴う希釈剤の使用を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【0065】

【図1】 本発明にかかる1例の塗布装置を示す斜視図である。

【図2】 本発明にかかる1例のタイヤコード製造装置を示す斜視図である。

【図3】 本発明の方法で得られた1例のタイヤコードを他の方法で得られたものと比較した図面代用写真である。

【図4】 本発明にかかる他の例のタイヤコード製造装置を示す斜視図である。

【図5】 図4のタイヤコード製造装置で用いる3方向UV照射機の平面図である。

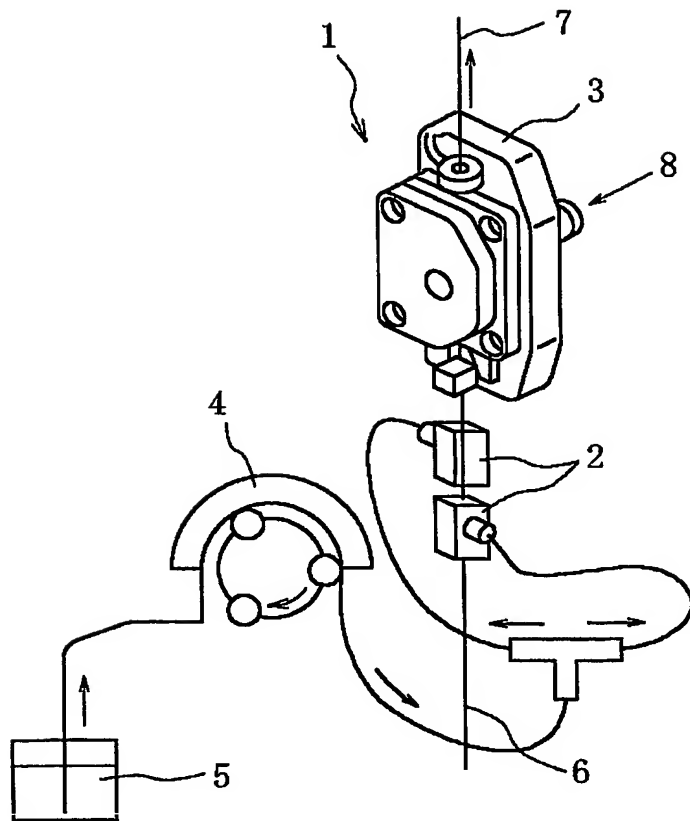
【図6】 本発明にかかる更に他の例のタイヤコード製造装置を示す図である。

【符号の説明】

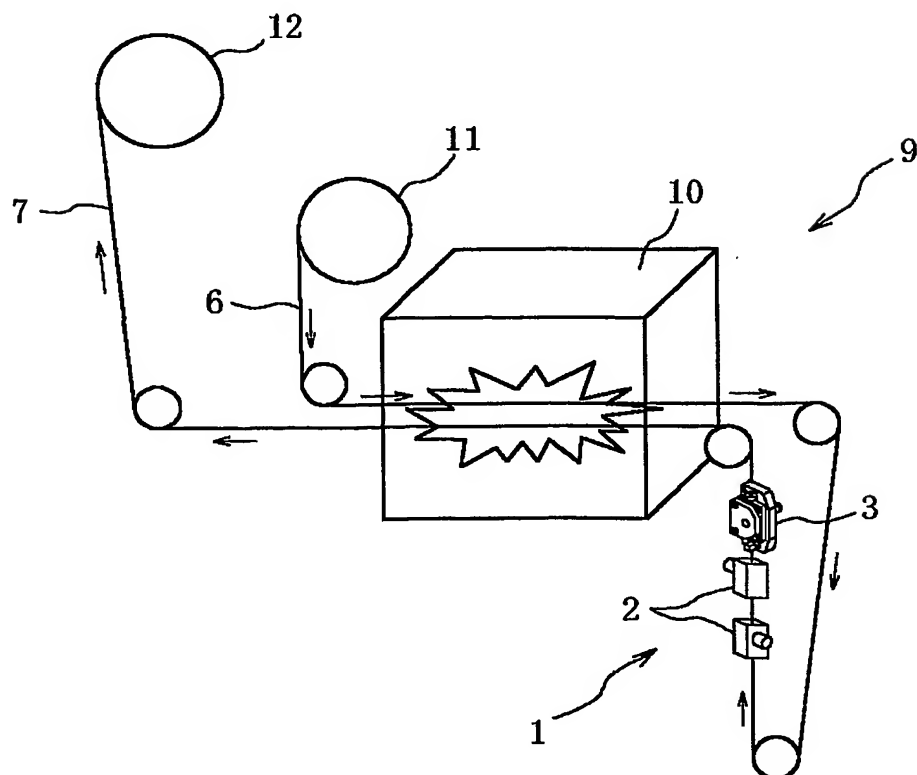
【0066】

- 1, 21A, 21B, 41A, 41B 塗布装置
- 2, 22A, 22B 塗布器
- 3, 23A, 23B インターレーサー
- 4 低速ポンプ
- 5, 25A, 25B 接着剤
- 6, 26, 46 接着剤塗布前の撚りコード
- 7, 27, 47 接着剤塗布後の撚りコード
- 8 エアー
- 9, 29, 49 タイヤコード製造装置
- 10, 30, 51A, 51B UV照射機
- 11, 31, 51 巻出機
- 12, 32, 52 巻取機
- 35 UVランプ

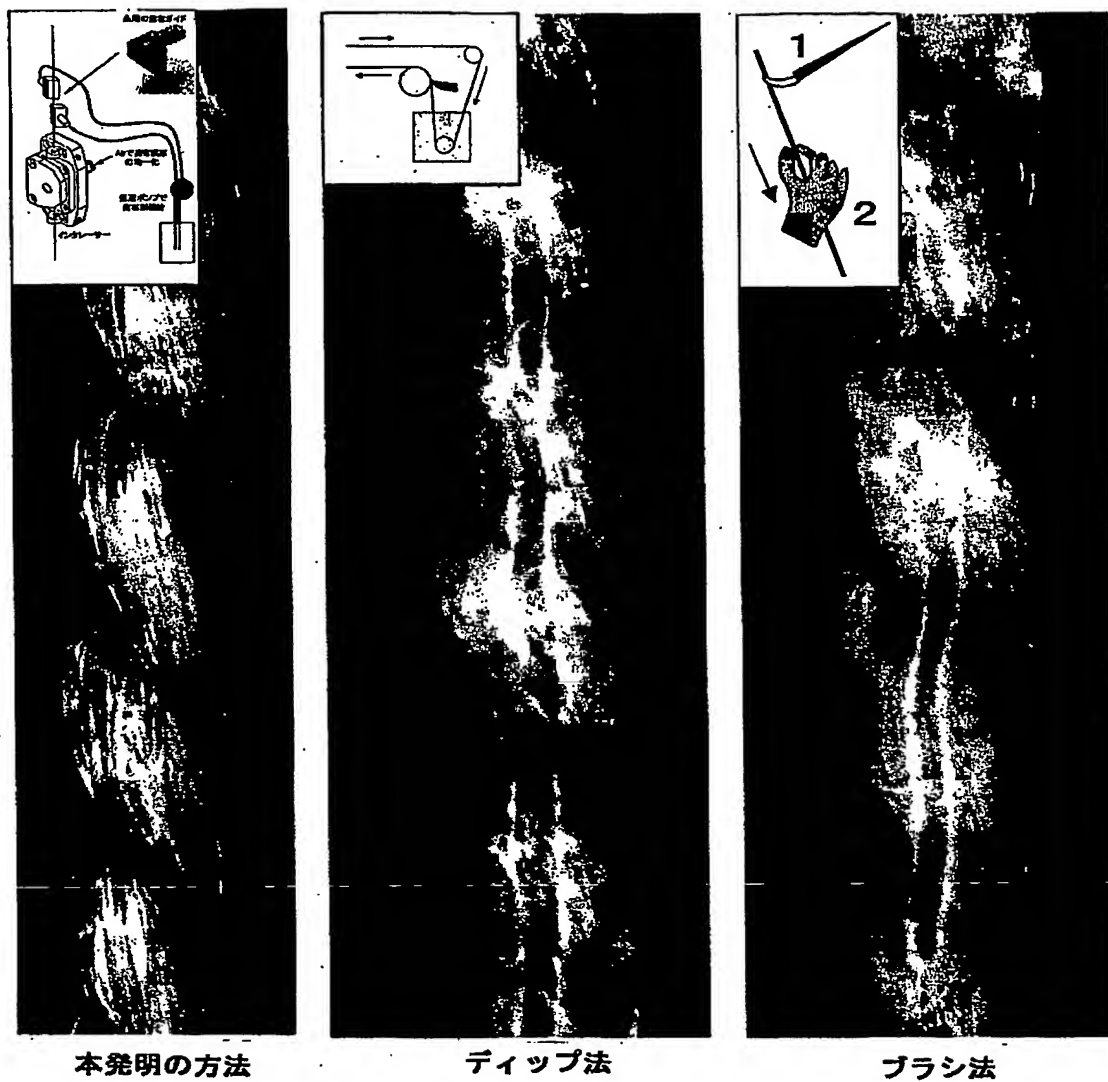
【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【図 3】

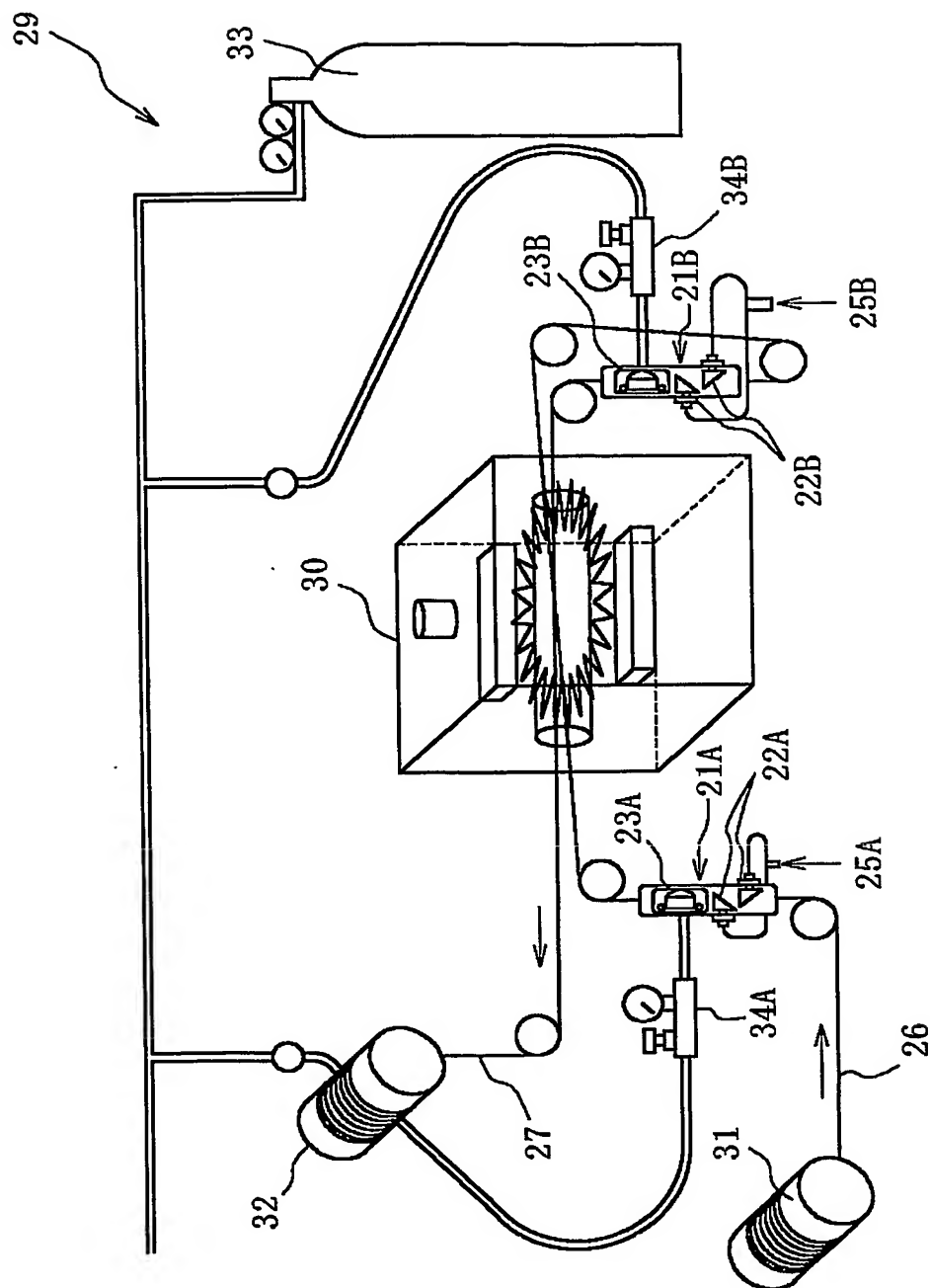


本発明の方法

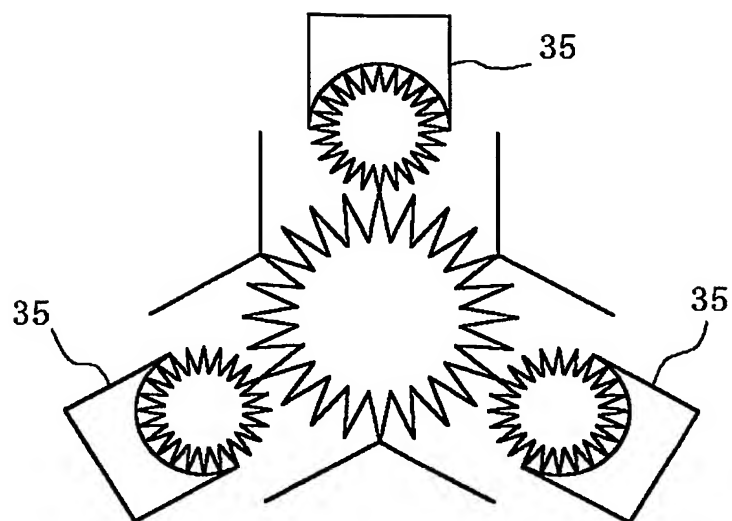
ディップ法

ブラシ法

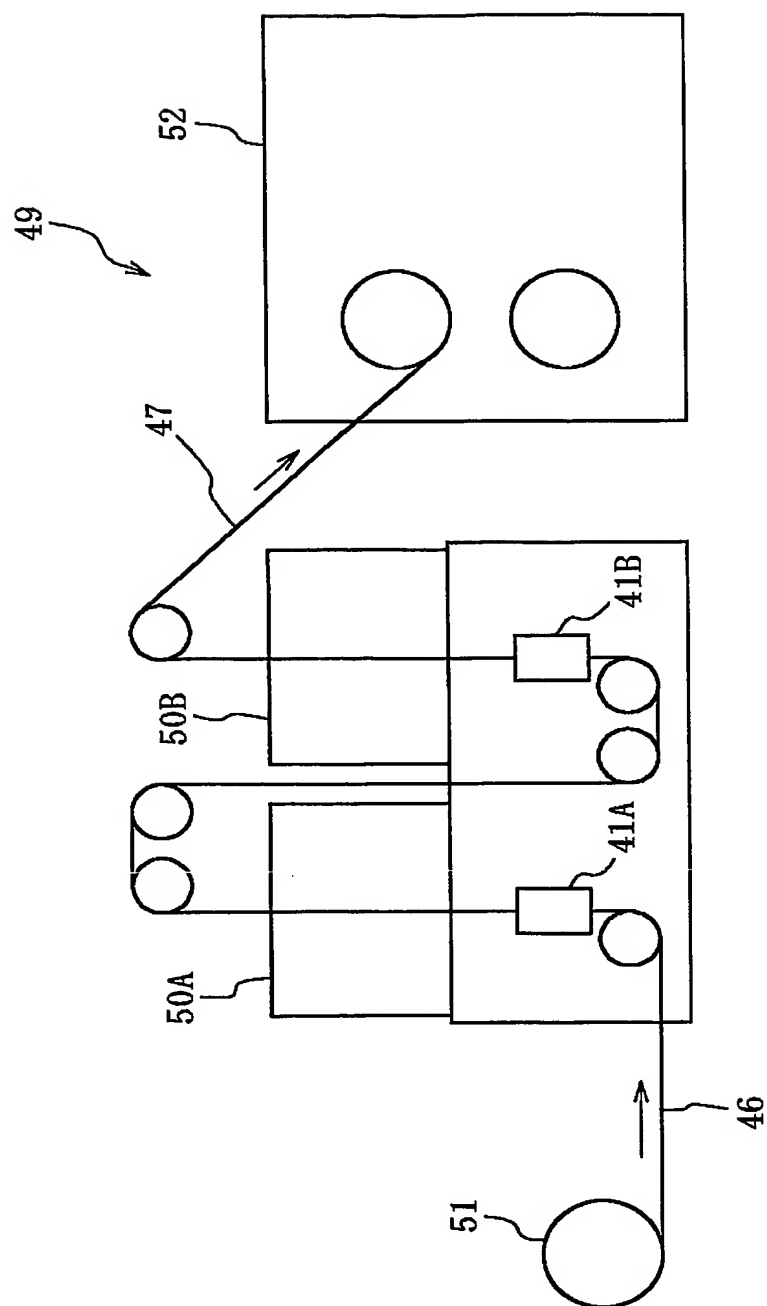
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 有害物質の発煙やエネルギー消費を伴う希釈剤の使用を抑制することができるタイヤコードの新規な製造方法を提供する。

【解決手段】 撚りコード6と撚りコード6の表面のゴム用接着剤層とを備えるタイヤコード7を製造するにあたり、撚りコード6を接着材料の噴霧によって被覆する工程を含むことを特徴とする。1例の塗布装置1を用いることができる。塗布装置1は接着剤を撚りコード6表面に噴霧し塗布するための塗布器2からなる。塗布器2は複数から構成される。塗布器2はコーティングノズル及びコーティングガイドを備える。塗布装置1は、更にインターレーサー3と、低速ポンプ4と、接着剤5が充填された接着剤槽とを備える。

【選択図】 図1



特願 2 0 0 3 - 2 9 7 2 4 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 7 8]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号

氏 名 株式会社ブリヂストン